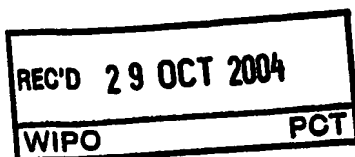
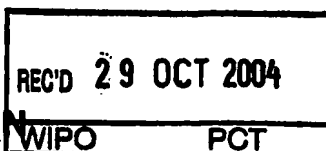


PCTIFR/2004/01974



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 AOÛT 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260699

| | | | |
|---|----------------------|--|----------------------------|
| REMISE DES PIÈCES DATE 25 JUIL 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 25 JUIL. 2003 Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03109 | | 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Jean Pierre ESSON RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherche de Lyon BP 62 69192 SAINT FONS CEDEX | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | | | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande de brevet initiale | | N° _____ Date ____/____/____ | |
| ou demande de certificat d'utilité initiale | | N° _____ Date ____/____/____ | |
| Transformation d'une demande de brevet européen | | <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____ | |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Fils, fibres, filaments résistants à l'abrasion. | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| 5 DEMANDEUR | | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| Nom ou dénomination sociale | | RHODIA PERFORMANCE FIBRES | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | S.A | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | Avenue de l'Hermitage | |
| | Code postal et ville | 62223 | SAINT LAURENT BLANGY CEDEX |
| Pays | | FRANCE | |
| Nationalité | | Française | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES
DATE **25 JUIL 2003**
LIEU **69 INPI LYON**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI
0309155

DE 540 W / 260399

| | | | |
|--|----------------------|---|------------------|
| Vos références pour ce dossier : (facultatif) | | | |
| 6 MANDATAIRE | | | |
| Nom | | ESSON | |
| Prénom | | Jean Pierre | |
| Cabinet ou Société | | RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle | |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | 7306 | |
| Adresse | Rue | Centre de Recherche de Lyon BP 62 | |
| | Code postal et ville | 69192 | SAINT FONS CEDEX |
| N° de téléphone (facultatif) | | 04 72 89 63 04 | |
| N° de télécopie (facultatif) | | 04 72 89 69 68 | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |
| 7 INVENTEUR (S) | | | |
| Les inventeurs sont les demandeurs | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée | |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | |
| Paiement échelonné de la redevance | | Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non | |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) : | |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | | | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean Pierre ESSON | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI S. TEYSSEIRE | |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION

La présente invention concerne des fils, fibres ou filaments, ayant une résistance à l'abrasion améliorée, et notamment utilisables pour la réalisation de feutres pour machines à papier. Elle concerne plus particulièrement des fils, fibres ou filaments à base de polyamide ou de polyester.

Les propriétés que doivent présenter des articles filés sont différentes selon leur utilisation. Parmi celles-ci, on peut citer par exemple la résistance mécanique, la transparence, la brillance, la blancheur, l'aptitude à la teinture, le retrait, la capacité de rétention d'eau, la résistance au feu, la stabilité et la longévité à la chaleur... Une propriété qui peut être exigée, notamment pour les applications dans les domaines industriels ou les domaines dits de fil technique, est la résistance à l'abrasion.

C'est le cas par exemple des feutres, qui sont des structures composites comprenant un empilement de couches de tissés (obtenus à partir de monofilaments continus) et de couches de non tissés (obtenus à partir de fibres coupées), les couches étant assemblées en général par aiguilletage. L'augmentation de la résistance à l'abrasion permet en général d'augmenter la durée de vie des articles fabriqués à partir des fils, fibres ou filaments. Dans le cas des feutres pour machines à papier, qui sont réalisés à partir de fibres synthétiques, cette propriété est devenue critique pour de nombreuses raisons : remplacement des agents de blanchissage chimique par des particules solides par exemple de carbonate de calcium, augmentation des vitesses de production ou des températures d'utilisation des machines à papier qui sollicitent les feutres de façon plus critique.

C'est également le cas par exemple des tapis et des moquettes, des cordes et courroies, des filets, des tissus utilisés dans le domaine de la sérigraphie ou de la filtration. Dans ce cas, les sollicitations mécaniques de frottement ou abrasion sur ces articles sont telles que la propriété de tenue à l'abrasion caractérise directement leur durée de vie.

Une solution connue pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles filés est d'augmenter le degré de polymérisation du matériau synthétique à partir duquel ils sont fabriqués. C'est ainsi que sont développées des fibres fabriquées à partir de résines thermoplastiques de masse moléculaire de plus en plus importante. Cette augmentation de la masse moléculaire se traduit par une augmentation de la viscosité fondue du polymère. Le filage de fibres de très haute viscosité fondue nécessite en effet la mise en œuvre de pressions de filage très élevées et/ou de températures de filage très élevées qui peuvent provoquer des dégradations du polymère. Une alternative possible, décrite dans les brevets US 5234644 et US 5783501 consiste à produire des fils ou fibres de

masses moléculaires classiques puis à augmenter, a posteriori (sur la fibre dans le cas de US5234644 ou sur le feutre dans le cas de US5783501), la viscosité des polymères. Cette solution présente toutefois des limites. Ainsi cela ajoute une étape supplémentaire dans le procédé et nécessite l'emploi de solutions chimiques contenant des catalyseurs.

5 Une autre solution connue consiste à filer des polymères de haute masse moléculaire mais dont on cherche à diminuer la viscosité fondue. Cela peut être obtenu grâce à la mise en œuvre de polymères comprenant des chaînes macromoléculaires étoilées. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoilées sont par exemple décrits dans les documents FR 2.743.077, FR 2.779.730, US 5.959.069,
10 EP 0.632.703, EP 0.682.057 et EP 0.832.149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires de même masse moléculaire. Cependant les fils, fibres ou filaments obtenus à partir de ces polymères ne présentent pas de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion.

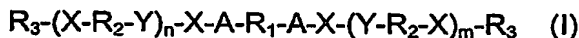
15 Une autre solution pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles réalisés à partir de fibres consiste à utiliser des articles présentant une frisure tridimensionnelle, telle que décrite dans le brevet CA 2076726.

Il est également connu pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles filés d'introduire dans les fils des particules de taille nanométrique, telles que de la silice ou une montmorillonite. Ces articles sont notamment décrits dans le document
20 WO01/02629.

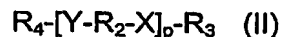
La présente invention a pour objectif de proposer une autre solution pour l'obtention d'articles filés à haute résistance à l'abrasion.

A cet effet l'invention propose des fils, fibres et filaments résistants à l'abrasion obtenus à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique, la matrice polymérique consistant en un polycondensat constitué de :
25

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante
30



dans lesquelles

-X-Y- est un radical issu de la polycondensation de deux fonctions réactives F₁ et F₂ telles que

- F₁ est le précurseur du radical -X- et F₂ le précurseur du radical -Y- ou inversement.
35

- les fonctions F_2 ne peuvent réagir entre elles par condensation
 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R_2 est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non
 5 comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R_3, R_4 représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

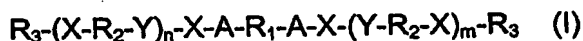
- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

10 - n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

Toutes les fonctions de polycondensation connues peuvent être utilisées dans le cadre de l'invention pour F_1 et F_2 .

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention ; la matrice polymérique est un polyamide A1 constitué de :

15 - 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles :

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$,

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$,

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

25 - R_2 est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R_3, R_4 représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

30 comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

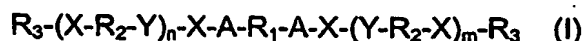
- R_5 représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

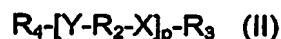
35 - n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la matrice polymérique de l'invention consiste en un polyester A2 constitué de :

- 5 - 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



10 dans lesquelles :

- Y est le radical ---O--- quand X représente le radical $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---}$
 - Y est le radical $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---}$ quand X représente le radical ---O---

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- 15 - R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

comprenant un groupement $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---}$ ou ---O---

- 20 - R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

-n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

La matrice polymérique de l'invention peut également être un copolyesteramide.

Avantageusement m, n et p sont compris entre 100 et 300.

- 25 Avantageusement, R₂ est un radical pentaméthylénique.

Le polyamide A1 ou le polyester A2 de l'invention comprend avantageusement au moins 45%, de préférence au moins 60%, encore plus préférentiellement au moins 80% molaire de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I).

- 30 Le polyamide A1 ou le polyester A2 de l'invention présente avantageusement une masse moléculaire en nombre au moins égale à 10000, de préférence au moins égale à 25000 g/mol.

Par masse moléculaire en nombre du polyamide A1 ou du polyester A2, on entend la masse moléculaire en nombre pondérée par les fractions molaires des deux types de chaînes macromoléculaires des formules (I) et (II).

Les fils, fibres, filaments de l'invention, comprenant dans leur matrice polymérique le polyamide A1 et/ou le polyester A2, présentent de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion. Ils sont en particulier adaptés à la fabrication de feutres pour machines à papier. L'utilisation du polyamide A1 ou du polyester A2 permet de filer à plus basse température et/ou à pression réduite par rapport aux conditions qui seraient nécessaires en l'absence du polyamide A1 ou du polyester A2. On peut ainsi soit obtenir des fils qui résistent mieux à l'abrasion, soit obtenir des fibres dont les propriétés sont similaires, avec un procédé moins contraignant (notamment en température de mise en œuvre ou en pression de filage).

Les fils, fibres et filaments selon l'invention peuvent contenir tous les additifs habituellement utilisés avec de tels polymères, par exemple les stabilisants thermiques, les stabilisants UV, les catalyseurs, les pigments et colorants, les agents antibactériens.

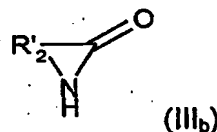
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- a) un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, les alcools, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques,
- b) des monomères de formules générales (IIIa) et (IIIb) suivantes dans le cas du polyamide A1



(IIIa)

ou

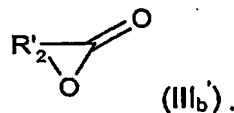


- b') des monomères de formules générales (IIIa') et (IIIb') suivantes dans le cas du polyester A2



(IIIa')

ou



dans lesquelles

- R'_2 représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

- o Y' est un radical amine quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical amine, dans le cas du polyamide A1
- o Y' est un radical hydroxyle quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical hydroxyle, dans le cas du polyester A2

Par acide carboxylique ou radical carboxylique dans la présente invention, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters, les nitriles etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

Les monomères de formule (III_a) ou (III_b) sont de préférence les monomères de polyamides du type polyamide 6, polyamide 11, polyamide 12 etc. On peut citer à titre d'exemple de monomères de formule (III_a) ou (III_b) pouvant convenir dans le cadre de l'invention le caprolactame, l'acide 6-aminocaproïque, le lauryllactame etc. Il peut s'agir d'un mélange de monomères différents.

Comme exemples de monomères de formule (III_a') ou (III_b') pouvant convenir dans le cadre de l'invention, on peut citer la caprolactone, la δ -valérolactone, l'acide 4-hydroxybenzoïque etc.

Le mélange de monomères peut également comprendre un monomère monofonctionnel utilisé classiquement dans la production des polymères comme limiteur de chaînes.

Le mélange de monomères peut également comprendre des catalyseurs.

Lors de l'opération de mélange des monomères, les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieure à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1 %, et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%.

Ces catalyseurs, de préférence introduits en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%, peuvent être choisis parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171).

Avantageusement le composé a) représente entre 0,05 et 1% molaire par rapport au nombre de moles de monomères de type b) ou b').

Dans le cas du polyamide A1, la copolymérisation des monomères est réalisée dans des conditions classiques de polymérisation de polyamides obtenus à partir de lactames ou d'acides aminés.

Dans le cas du polyester A2, la copolymérisation des monomères est réalisée dans des conditions classiques de polymérisation de polyesters obtenus à partir de lactones ou d'acides hydroxy-

La polymérisation peut comprendre une étape de finition afin d'obtenir le degré de polymérisation souhaité.

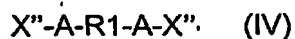
Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou acides aminés ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou acides hydroxy- et d'un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les alcools, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques. Le polyamide est par exemple du polyamide 6, du polyamide 11, du polyamide 12 etc.. Le polyester est par exemple le polycaprolactone, la poly(pivalolactone) etc..

Le composé difonctionnel est ajouté directement dans le polyamide ou le polyester en milieu fondu.

Avantageusement le composé difonctionnel représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

Lors de l'opération de mélange du polyester ou du polyamide avec le composé difonctionnel, les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieur à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1%, par exemple dans un dispositif d'extrusion et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Ce composé peut être choisi parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171). Ce composé peut être ajouté sous forme de poudre ou sous forme concentrée dans une matrice de polyamide (mélange-maître). Le mélange des différents composés peut être mis en œuvre dans un dispositif d'extrusion simple ou double vis.

Le composé difonctionnel de l'invention est de préférence représenté par la formule (IV) :



dans laquelle X'' représente un radical amine, un radical hydroxyle ou un groupement carboxylique ou leurs dérivés

R1 et A sont tels que décrits ci-dessus.

A titre d'exemple de radical X'', on peut citer un radical amine primaire, amine
5 secondaire etc.

Le composé difonctionnel peut être un diacide carboxylique. A titre d'exemples de diacides, on peut citer l'acide adipique qui est l'acide préféré, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, les acides phtaliques tels que l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique. Il peut s'agir d'un mélange comprenant des sous-produits issus de la
10 fabrication d'acide adipique, par exemple un mélange d'acide adipique, d'acide glutarique et d'acide succinique.

Le composé difonctionnel peut être une diamine. A titre d'exemples de diamines, on peut citer l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine.

15 Le composé difonctionnel peut être un dialcool. A titre d'exemples de dialcools, on peut citer le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et polytetrahydrofurane.

Le composé fonctionnel peut être un mélange d'une diamine et d'un dialcool.

20 Dans le cas du polyamide A1, les fonctions réactives du composé difonctionnel sont généralement des amines ou des acides carboxyliques ou dérivés.

Dans le cas du polyester A2, les fonctions réactives du composé difonctionnel sont généralement des alcools ou des acides carboxyliques ou dérivés.

25 De préférence le composé difonctionnel est choisi parmi l'acide adipique, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine, le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et le polytetrahydrofurane

30 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acide, avec un composé de formule (V) :



35 dans laquelle

R est un radical hydrocarboné, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, agissant ou non en fournissant complémentaires des sites réactifs

G étant une fonction ou un radical pouvant réagir sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes. Le polyamide est par exemple du polyamide 6, du polyamide 11, du polyamide 12. Le polyester est par exemple le polycaprolactone ou le poly(pivalolactone).

Le composé de formule (V) est ajouté directement dans le polyamide ou le polyester en milieu fondu.

Avantageusement le composé de formule (V) représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

Lors de l'opération de mélange du polyester ou du polyamide avec le composé de formule (V), les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieur à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1%, par exemple dans un dispositif d'extrusion et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Ce composé peut être choisi parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171). Ce composé peut être ajouté sous forme de poudre ou sous forme concentrée dans une matrice de polyamide (mélange-maître). Le mélange des différents composés peut être mis en œuvre dans un dispositif d'extrusion simple ou double vis.

Tous les coupleurs de chaînes polymériques ou les agents d'extension de chaînes polymériques connus de l'homme du métier, comprenant généralement deux fonctions identiques ou deux radicaux identiques, et réagissant sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes, peuvent être utilisés comme composé de formule (V).

Dans le cas de l'obtention de polyamide A1, le composé (V) peut par exemple réagir sélectivement avec les fonctions amine du polyamide dans lequel il est introduit. Ce composé ne réagira pas avec les fonctions acide du polyamide dans ce cas.

Les articles filés, fils, fibres ou filaments sont réalisés selon les techniques usuelles de filage à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique comprenant au moins le polyamide A1 ou le polyester A2 décrits ci-dessus. Le filage peut être réalisé immédiatement après la polymérisation de la matrice, celle-ci étant sous forme fondue. Il peut être réalisé à partir d'un granulé comportant la composition.

Les articles filés selon l'invention peuvent être soumis à tous les traitements pouvant être effectués dans des étapes ultérieures à l'étape de filage. Ils peuvent en particulier être étirés, texturés, frisés, chauffés, retordus, teints, ensimés, coupés... Ces opérations complémentaires peuvent être réalisées de façon continue et être intégrées
5 après le dispositif de filage ou être réalisées de façon discontinue. Le liste des opérations ultérieures au filage n'a aucun effet limitatif.

L'invention concerne également des articles comprenant des fils, fibres et/ou filaments tels que décrits ci-dessus.

Les fils, fibres, filaments selon l'invention, peuvent être utilisés sous forme tissée,
10 tricotée ou non tissée.

Les fibres selon l'invention sont en particulier adaptées pour la fabrication de feutres pour machines à papier, et notamment pour les non-tissés des feutres pour machines à papier.

Les fils, fibres, filaments selon l'invention peuvent être utilisés également comme
15 fils pour moquettes.

Ils peuvent aussi être utilisés, notamment les monofilaments, pour l'obtention de tissus dans le domaine de la sérigraphie pour les transferts d'impression, ou dans le domaine de la filtration.

Les fils, fibres, filaments de l'invention, et notamment les multifils, peuvent
20 également être utilisés dans la fabrication de cordes, en particulier des cordes d'escalade, ou de courroies, notamment les courroies de convoyage.

Enfin les fils de l'invention peuvent être utilisés pour la fabrication de filets, en particulier les filets de pêche.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des
25 exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Tests de caractérisation :

◦ **Teneur en groupements terminaux**

Les teneurs en groupements terminaux acide [COOH] et amine [NH₂] sont dosées
30 par potentiométrie.

◦ **Calcul de la masse moléculaire en nombre**

La masse moléculaire en nombre [M_N] est estimée selon les formules suivantes :

35 - dans l'exemple comparatif A et dans l'exemple 1 de l'invention, qui correspondent à des polymères linéaires (par polymère linéaire, on entend un polymère constitué de

chaînes macromoléculaires comportant chacune 2 extrémités), on utilise la formule classique $[M_N] = 2 \cdot 10^{-6} / ([NH_2] + [COOH])$

- dans l'exemple comparatif B, le polymère est un mélange de chaînes linéaires (2 extrémités par chaîne de polymère) et d'étoiles à 4 branches (4 extrémités par chaîne de polymère étoile), donc on utilise la formule établie dans le brevet WO 97/24388 : $[M_N] = 1 \cdot 10^{-6} / (Co + [NH_2])$ où $Co = ([COOH] - [NH_2]) / 4$ représente la concentration molaire du composé tétrafonctionnel constituant le motif cœur des étoiles (toutes les fonctions du motif cœur sont identiques : -COOH)

Dans toutes ces formules, les concentrations $[COOH]$, $[NH_2]$ et Co sont exprimées en $\mu\text{mol/g}$, la masse $[M_N]$ étant exprimée en g/mol.

• Viscosité fondue au plateau à 250°C

La viscosité fondue est mesurée dans un rhéomètre capillaire Göttfert 2002, muni d'une filière de longueur 30 mm et de diamètre 1 mm. La pression appliquée dans le rhéomètre est telle que dans la plage considérée, la viscosité fondue soit indépendante de la valeur de la pression appliquée (zone caractéristique du plateau newtonien).

• Normalisation de la Perte de Charge dans le pack (tête de filière)

Dans les différents exemples décrits ci-après, on mesure une Perte de Charge (exprimée en bars) lors de la traversée du pack (tête de filière), composé d'éléments de filtration et des capillaires. Toutefois, selon la nature du polymère, il est nécessaire d'ajuster la température du pack et du polymère. Cela a pour effet de changer la valeur de la Perte de Charge. Il est bien connu que la viscosité fondue des polymères, ou dans ce cas, la Perte de Charge, varie avec la température selon une loi de type Arrhenius, qui permet par exemple, à partir des valeurs expérimentales (température T_1 et Perte de Charge ΔP_1) d'estimer la valeur de la Perte de Charge ΔP_2 à une autre température, quelconque, T_2 . Ce calcul peut par ailleurs être étendu aux cas où les deux conditions de filage correspondent en plus à des débits différents (lorsque la variation en valeur absolue $|\Delta Q/Q|$ est inférieure à 50%), respectivement Q_1 et Q_2 :

$$\Delta P_2 = Q_2 / Q_1 \times \Delta P_1 \times \text{Exp} [E \times (1 / T_2 - 1 / T_1) / R]$$

Dans cette formule, T_1 et T_2 sont exprimés en degrés Kelvin, E l'énergie d'activation, exprimée en J/mol et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ J/mol/K}$).

Dans le cas du Polyamide, l'énergie d'activation E est égale à 60 kJ/mol (M.I. Kohan, Nylon Plastics, page 140, ed. John Wiley & Sons, Inc., 1973).

Afin de procéder à une comparaison des différentes conditions de filage (T_1 , ΔP_1) des exemples détaillés ci-après, il est procédé à une normalisation, c'est à dire que les valeurs de pertes de charges ΔP_1 mesurées à T_1 (variable d'un essai à l'autre) pour un débit de Q_1 (produit du titre en dte_x par la vitesse en m/min, variables d'un essai à

l'autre), sont toutes ramenées à la même température T_2 choisie égale à 250°C et au même débit Q_2 (équivalent à 200 dtex à 800 m/min) selon la formule précédente. Les valeurs ΔP_2 des différents exemples peuvent dès lors être comparées entre elles.

5 ◦ **Test de résistance à l'abrasion**

La figure 1 représente schématiquement l'appareillage utilisé pour le test de résistance à l'abrasion. La référence 1 représente le fil, la référence 2 un barreau en céramique, la référence 3 une masse de 3g, la référence 4 de l'eau.

10 Dans ce test, déjà décrit dans la littérature (conférence "Abrasion Resistant PA fiber", Man-Made Fiber Congress, Dornbirn, Sept 2002), un filament unitaire est soumis à une pré-tension de 3 g. Le fil est immergé dans un bain d'eau à 23°C . Le filament frotte contre un barreau de céramique de diamètre 10mm, commercialisé par la société Rothschild pour le test FFAB (« Felt Fiber Abrasion Tester ») de rugosités de surface $R_a=1,7\mu\text{m}$, $R_z=8,9\mu\text{m}$ et $R_{\text{max}}=11,3\mu\text{m}$. Le barreau est en rotation à 300
15 tours/minutes avec un angle de contact du fil sur le barreau (embarrage) de 90°.

Avant le test, le filament est tout d'abord préalablement désensimé pendant 1 heure dans un montage à Soxhlet dans de l'éther de pétrole puis conditionné pendant 24h dans un bain d'eau à 25°C.

20 On note le nombre total de tours avant la rupture du filament. Ce nombre est divisé par le titre unitaire du brin afin de s'affranchir du titre du brin qui peut varier d'un essai à l'autre.

Au total, l'expérimentation est renouvelée 30 fois et on fait la moyenne des résultats.

25

EXEMPLES

Exemple Comparatif A = polyamide 6

Synthèse

30 Ce polymère est un polyamide 6 d'indice de viscosité, mesuré à 25°C dans l'acide formique à 90% selon la norme ISO 307, de 145 ml/g.

Filage

Ce polyamide 6 est filé dans les conditions suivantes :

- extrudeuse double-vis,
- 35 - température de la filière de 248°C, filière de 10 trous
- refroidissement air
- vitesse d'appel de 300 m/min

Le fil ainsi obtenu est composé de 10 filaments dont le titre global est de 209 dtex, correspondant à un débit à la filière de 16,7 g/min.

Dans ces conditions (filière à 248°C), on observe une perte de charge lors de la traversée du « pack » (bloc filière comprenant les éléments de filtration et les capillaires) de 123 bars. La perte de charge normalisée à 250°C, 200 dtex et 800 m/min est de 112 bars.

Etirage

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture : environ 80%. Le fil ainsi obtenu est toujours composé de 10 filaments. Le titre unitaire est de 9,6 dtex.

Caractérisation du polymère

$[\text{NH}_2] = 44 \text{ } \mu\text{mol/g}$

$[\text{COOH}] = 53 \text{ } \mu\text{mol/g}$

$[\text{M}_n] = 2 \cdot 10^6 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}]) = 20\,600 \text{ g/mol}$

Viscosité fondue η au plateau (250°C) = 466 Pa.s

Caractérisation du fil

Résistance à l'abrasion N = 185 cycles/dtex

Exemple Comparatif B = Polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoile

Synthèse

Il s'agit d'un polyamide étoile, obtenu par copolymérisation à partir de caprolactame en présence 0,5% molaire de 2,2,6,6-tétra(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, selon un procédé décrit dans le document FR 2743077.

Filage

Le fil ainsi obtenu est composé de 10 filaments dont le titre global est 180 dtex, correspondant à un débit de filière de 14,4 g/min.

Ce polymère est filé dans les conditions de l'exemple Comparatif A sauf que la température de la filière est abaissée à 232°C, afin d'obtenir une bonne filabilité. Dans ces conditions, on observe une perte de charge lors de la traversée du « pack » de 58 bars. La perte de charge normalisée à 250°C, 200 dtex et 800 m/min est de 37 bars.

Etirage

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture. Il est toujours composé de 10 filaments. Le titre unitaire est de 9 dtex.

Caractérisation du polymère :

$[\text{NH}_2] = 15 \text{ } \mu\text{mol/g}$

$[\text{COOH}] = 169 \text{ } \mu\text{mol/g}$

$[\text{M}_n] = 1 \cdot 10^6 / (([\text{COOH}] - [\text{NH}_2])/4 + [\text{NH}_2]) = 18\,960 \text{ g/mol}$

Viscosité fondue η au plateau (250°C) = 60 Pa.s

Caractérisation du fil

Résistance à l'abrasion N = 130 cycles/dtex

5 Exemple 1

Synthèse

Ce polymère a été obtenu par polycondensation de caprolactame en présence de 0,6% molaire d'acide adipique.

Filage

10 Le fil ainsi obtenu est composé de 10 filaments dont le titre global est 212 dtex, correspondant à un débit à la filière de 17,0 g/min.

Ce polymère est filé dans les conditions de l'exemple Comparatif A sauf que la température de la filière est abaissée à 225°C, afin d'obtenir une bonne filabilité.

15 Dans ces conditions, on observe une perte de charge lors de la traversée du « pack » de 67 bars. La perte de charge normalisée à 250°C, 200 dtex et 800 m/min est de 32 bars.

Etirage

20 Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture. Il est toujours composé de 10 filaments. Le titre unitaire est de 9,9 dtex.

Caractérisation du polymère

$[\text{NH}_2] = 8,1 \mu\text{mol/g}$

$[\text{COOH}] = 122,1 \mu\text{mol/g}$

$[\text{M}_N] = 2 \cdot 10^{-6} / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}]) = 15\,360 \text{ g/mol}$

Viscosité fondue η au plateau (250°C) = 50 Pa.s

25 Caractérisation du fil

Résistance à l'abrasion N = 153 cycles/dtex

Le tableau 1 suivant présente les caractéristiques en termes de fluidité et de tenue à l'abrasion des exemples comparatifs A, B ainsi que l'exemple 1 conforme à l'invention.

30 Il apparaît que, par rapport au polymère de référence, celui de l'exemple comparatif B se traduit par un gain en fluidité mais associé à une très forte baisse de la tenue à l'abrasion.

35 En revanche, le polymère de l'exemple 1, conforme à l'invention, permet un gain en fluidité (supérieur à l'exemple comparatif B) avec une moindre baisse de la tenue à l'abrasion (supérieure à l'exemple comparatif B).

L'exemple 1 conforme à l'invention offre donc un compromis fluidité / abrasion supérieur aux exemples comparatifs A et B.

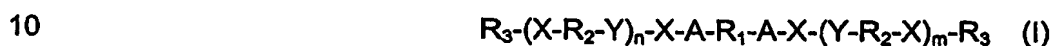
Tableau 1

| | $\Delta P_{\text{normalisée}}$ (bars) | η_{PLATEAU} (Pa.s) | $[M_N]$ (g/mol) | Abrasion (cycles/dtex) |
|-----------------|--|-----------------------------------|--------------------|---------------------------|
| Ex comparatif A | 112 | 466 | 20 600 | 185 |
| Ex comparatif B | 37 | 60 | 18 960 | 130 |
| Ex 1 | 32 | 50 | 15 360 | 153 |

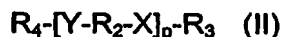
REVENDICATIONS

5 1. Fils, fibres et filaments résistants à l'abrasion obtenus à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique, la matrice polymérique consistant en un polycondensat constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles

15 -X-Y- est un radical issu de la condensation de deux fonctions réactives F₁ et F₂ telles que

- F₁ est le précurseur du radical -X- et F₂ le précurseur du radical -Y- ou inversement,

- les fonctions F₁ ne peuvent réagir entre elles par condensation

20 - les fonctions F₂ ne peuvent réagir entre elles par condensation

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

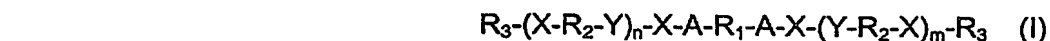
25 - R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

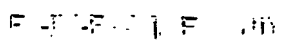
- -n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

30 2. Fils, fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la matrice polymérique consiste en un polyamide A1 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles :

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$

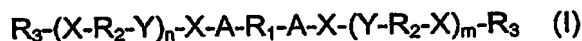
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
- R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

- comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$

- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone
- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
- n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

3. Fils, fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la matrice polymérique consiste en un polyester A2 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles :

- Y est le radical ---O--- quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ quand X représente le radical ---O---

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
- R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ou —O—

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

-n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

5

4. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications précédentes ; caractérisés en ce que n, m et p sont compris entre 100 et 300

10

5. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 comprend au moins 45%, de préférence au moins 60% molaire de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I)

15

6. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 présente une masse moléculaire en nombre au moins égale à 25000 g/mol

7. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que R₂ est un radical pentaméthylénique

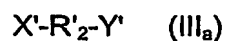
20

8. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

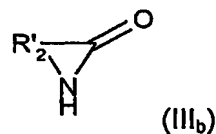
25

a) un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, les alcools, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques,

b) des monomères de formules générales (IIIa) et (IIIb) suivantes dans le cas du polyamide A1



ou

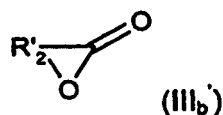


30

b') des monomères de formules générales (IIIa') et (IIIb') suivantes dans le cas du polyester A2



ou



dans lesquelles

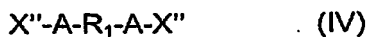
- R'_2 représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y' est un radical amine quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical amine, dans le cas du polyamide A1
- Y' est un radical hydroxyle quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical hydroxyle, dans le cas du polyester A2

9. Fils, fibres et filaments selon la revendication 8, caractérisés en ce que le composé a) représente entre 0,05 et 1% molaire par rapport au nombre de moles de monomères de type b) ou b')

10. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides avec un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les alcools, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques.

11. Fils, fibres et filaments selon la revendication 10 caractérisés en ce que le composé difonctionnel représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester

12. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que le composé difonctionnel est représenté par la formule (IV) :



dans laquelle X" représente un radical amine , un radical hydroxyle, un groupement carboxylique ou leurs dérivés

13. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisés en ce que le composé difonctionnel est choisi parmi l'acide adipique, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine, le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et le polytetrahydrofurane

14. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides, avec un composé de formule (V) :



dans laquelle

- R est un radical hydrocarboné, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, substitué ou non, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- G étant une fonction ou un radical pouvant réagir sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes

15. Fils, fibres et filaments selon la revendication 14, caractérisés en ce que le composé de formule (V) représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

16. Article comprenant des fils, fibres et/ou filaments selon l'une des revendications 1 à 15

17. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un feutre pour machine à papier.

18. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un tapis ou d'une moquette.

19. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une corde ou
5 d'une courroie

20. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un tissu pour transfert d'impression ou pour filtration

10 21. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un filet

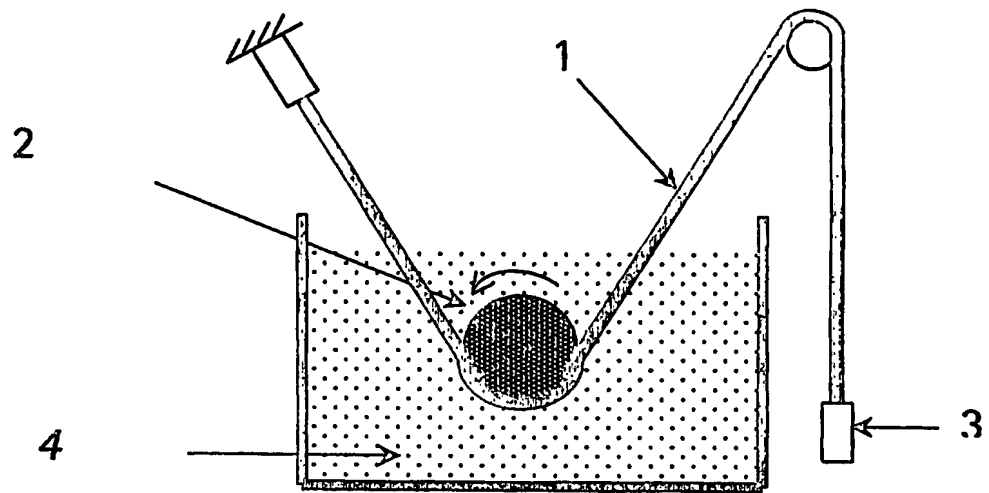


Figure 1



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87
0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 ● W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)

R 03109

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

03 09155

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

RHODIA PERFORMANCE FIBRES
Avenue de l'Ermitage
62053 SAINT LAURENT BLANGY
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

| | | | |
|-------------------------------------|----------------------|--|--|
| 1 | Nom | BOUQUEREL | |
| | Prénoms | Franck | |
| Adresse | Rue | 93, rue du Dauphiné | |
| | Code postal et ville | [6][9][0][0][3] LYON | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| 2 | Nom | CLEMENT | |
| | Prénoms | Florence | |
| Adresse | Rue | 2, Clos de Beau Site Chemin de Py Froid | |
| | Code postal et ville | [6][9][5][1][0] YZERON | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| 3 | Nom | ROBERT | |
| | Prénoms | Gilles | |
| Adresse | Rue | 3, rue de Grange Haute | |
| | Code postal et ville | [6][9][5][4][0] IRIGNY | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)

ESSON Jean-Pierre



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

☎ **0 825 03 85 87**
0,18 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 9 V / 210103

| | | |
|---|-----------------------------|-------------------------|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | | R 03109 |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | 03 09155 |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) | | |
| FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION. | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : | | |
| RHODIA PERFORMANCE FIBRES Avenue de l'Ermitage 62053 SAINT LAURENT BLANGY FRANCE | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : | | |
| 1 | Nom | THIERRY |
| | Prénoms | Jean-François |
| Adresse | Rue | 3, rue des Cerisiers |
| | Code postal et ville | 6191314101 FRANCHEVILLE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| 2 | Nom | |
| | Prénoms | |
| Adresse | Rue | |
| | Code postal et ville | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| 3 | Nom | |
| | Prénoms | |
| Adresse | Rue | |
| | Code postal et ville | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages. | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) | | |
| ESSON Jean-Pierre | | |

PCT/FR2004/001974

